

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 3 日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/00794 A1

(51) 国際特許分類: C08L 81/02, C08K
3/00 // (C08L 81/02, 83:04)

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04896

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 11 日 (11.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 29 Feb 02/20 ms
特願2000-195763 2000 年 6 月 29 日 (29.06.2000) JP
特願2000-195764 2000 年 6 月 29 日 (29.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6
番1号 Tokyo (JP).

(TSUBOKURA, Yutaka) [JP/JP]. 小坂 亘 (KOSAKA,
Wataru) [JP/JP]. 奥山一広 (OKUYAMA, Kazuhiro)
[JP/JP]. 兒島信之 (KOJIMA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒
299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒
299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株
式会社 知的財産センター Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪倉 豊

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

(57) Abstract: A polyarylene sulfide resin composition which comprises 100 parts by weight of a mixture consisting of (a) 30 to 75 wt.% polyarylene sulfide resin and (b) 25 to 70 wt.% filler and, compound therewith, either (c) 0.08 to 1.0 part by weight of an oxidized polyethylene wax having an acid value of 10 mgKOH/g or higher and a dropping point of 120°C or lower or (d) 0.1 to 1.0 part by weight of a silicone oil having a viscosity at 25°C of 30 to 6,000 mm²/s. The polyarylene sulfide resin composition can give moldings having improved mold releasability while retaining the intact mechanical properties and chemical properties inherent in the polyarylene sulfide resin.

[続葉有]

WO 02/00794 A1



(57) 要約:

(a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 30～75 質量%と、(b) 充填剤 25～70 質量%との合計 100 質量部に対して、(c) 酸価が 10 mg KOH / g 以上であり、かつ滴点が 120℃以下である酸化ポリエチレンワックス 0.08～1.0 質量部、または (d) 25℃における粘度が 30～6,000 mm² / s のシリコンオイル 0.1～1.0 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

ポリアリーレンスルフィド樹脂が本来的に有している機械的特性や化学的特性の低下を招くことなく、その成形品の金型からの離型性を向上させることのできるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することができる。

明 細 書

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

技術分野

本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、成形品の離型性と機械的特性のバランスの改善されたポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

ポリアリーレンスルフィド樹脂は、優れた耐熱性、難燃性、剛性、耐薬品性および電気絶縁性を有している。そこで、このポリアリーレンスルフィド樹脂は、自動車部品や、電気・電子機器、化学機器の部品などの成形材料に広く用いられている。また、このポリアリーレンスルフィド樹脂は、ガラス繊維などの繊維状強化剤を配合することによって、その機械的強度をさらに高めることができると共に対コスト物性比が良好になることから、これら繊維状強化剤を配合したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が、より高い耐熱性や機械的強度の要求される成形品の素材として用いられている。

ところで、これらポリアリーレンスルフィド樹脂やポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、その成形金型などの金属との親和性が高く、また熔融状態から固化する際の収縮率が小さいため、成形品の金型からの離型性に劣るという難点がある。そこで、このポリアリーレンスルフィド樹脂の成形品の金型からの離型性を向上させるため、各種の離型剤が提案されている。例えば、特開昭54-162752号公報においては、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸リチウムなどの脂肪酸金属塩が提案され、特開昭58-74751号公報においてはグリセロールトリステアレートやペンタエリスリトールテトラステアレートなど多価アルコールと脂肪酸とのエステル、特開平9-59513号

公報においては多価脂肪族カルボン酸と一価脂肪族アルコールからなるエステル、さらに米国特許第4395509号明細書においてはN, N' -アルキレンビスアルカンアミドなどを用いる方法がそれぞれ提案されている。これら離型剤を用いると、成形品の金型からの離型性は向上するのであるが、これらポリアリーレンスルフィド樹脂やポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、その成形加工温度が高いことから、離型剤が分解してガスを発生し、成形品表面にいわゆるガス焼けを発生したり、機械的強度の低下を招くという問題を有している。

さらに、特開昭60-229949号公報には、ポリアリーレンスルフィド樹脂に繊維状強化剤と低分子量ポリエチレンを配合したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が提案されている。また、特開平8-283575号公報には、高分子量を有し、かつ非架橋構造を有するポリアリーレンスルフィド樹脂に、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンを配合したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が提案されている。しかしながら、これら低分子量ポリオレフィンを配合すると、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の離型性は向上するが、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する耐熱性や難燃性、剛性、耐薬品性などの機械的特性や化学的特性の低下を招くようになる。このため、これら離型性と機械的特性や化学的特性とを共に満足する物性バランスの良好なポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が得られるには至っていない。

また、特開昭54-135845号公報においては、ポリアリーレンスルフィド樹脂にシリコンオイルを配合したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物が提案されている。このシリコンオイルの配合割合を増やすと、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物のハンダなどの金属との親和性が低く抑えられるようになることから、金型からの離型性

は良くなるが、一方において、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する耐熱性や難燃性、剛性、耐薬品性などの機械的特性や化学的特性の低下を招くという問題がある。

このようなことから、ポリアリーレンスルフィド樹脂が本来的に有する高い耐熱性や難燃性、剛性、耐薬品性などの機械的特性や化学的特性の低下を招くことなく、その成形加工時の成形品の金型からの離型性を向上させることのできる成形材料の開発が要望されている。

本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が本来的に有している機械的特性や化学的特性の低下を招くことなく、その成形品の金型からの離型性を向上させることのできるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド樹脂に、充填剤および特定の性質を有する酸化ポリエチレンワックスまたは特定の粘度範囲のシリコンオイルを特定の配合割合において配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物によれば、上記目的を達成することができるということを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 30～75 質量%と、(b) 充填剤 25～70 質量%との合計 100 質量部に対して、(c) 酸価が 10 mg KOH/g 以上であり、かつ滴点が 120℃以下である酸化ポリエチレンワックス 0.08～1.0 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

2. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 35～70 質量%と、(b) 充填剤 30～65 質量%との合計 100 質量部に対して、(c)

酸価が 15 mg KOH/g 以上であり、かつ滴点が 110°C 以下である酸化ポリエチレンワックス $0.1 \sim 0.8$ 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

3. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 $30 \sim 75$ 質量%と、(b) 充填剤 $25 \sim 70$ 質量%との合計 100 質量部に対して、(d) 25°C における粘度が $30 \sim 6,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のシリコンオイル $0.1 \sim 1.0$ 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

4. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 $35 \sim 70$ 質量%と、(b) 充填剤 $30 \sim 65$ 質量%との合計 100 質量部に対して、(d) 25°C における粘度が $50 \sim 5,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のシリコンオイル $0.3 \sim 0.8$ 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

5. シリコンオイルが、ジメチルポリシロキサンからなる主鎖構造を有するシリコンオイルである上記 3 または 4 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

6. シリコンオイルが、シラノール変性ジメチルポリシロキサンおよびアルコキシ変性ジメチルポリシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種である上記 3 または 4 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、(a) 成分のポリアリーレンスルフィド樹脂 $30 \sim 75$ 質量%と、(b) 成分の充填剤 $25 \sim 70$ 質量%との合計 100 質量部に対して、(c) 成分の酸価が 10 mg KOH/g 以上であり、かつ滴点が 120°C 以下である酸化ポリエチレンワックス $0.08 \sim 1.0$ 質量部、または (d) 2

5℃における粘度が $30 \sim 6,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のシリコンオイル0.1～1.0質量部を配合してなるを配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。

そして、この(a)成分として用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、その重合体鎖を構成する基本的な繰返し単位が、アリーレン基と硫黄原子から構成されている。このアリーレン基としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、アルキル基置換フェニレン基、ハロゲン置換フェニレン基、p, p'-ビフェニレン基、p, p'-ジフェニレンスルホン基、p, p'-ジフェニレンエーテル基、p, p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基などが挙げられる。

この(a)成分として用いるポリアリーレンスルフィド樹脂としては、これらアリーレン基の中でも、p-フェニレン基を有するp-フェニレンスルフィド基を基本的構成単位とするポリフェニレンスルフィドが好適に用いられる。また、このp-フェニレンスルフィド基とm-フェニレンスルフィド基を有する共重合体も好適に用いられる。このポリフェニレンスルフィド共重合体においては、さらにp-フェニレンスルフィド基を有する繰返し単位の含有割合が70モル%以上であり、かつこのp-フェニレンスルフィド基を有する繰返し単位とm-フェニレンスルフィド基を有する繰返し単位がブロック状に含有されているブロック共重合体为好適に用いられる。

このようなポリフェニレンスルフィドやポリフェニレンスルフィド共重合体は、公知の種々の製造方法によって製造されたものを用いることができる。例えば、2官能性のハロゲン化芳香族化合物を主体とする原料から縮重合することによって得られる実質的に線状構造の高分子量ポリフェニレンスルフィドが好適に用いられる。また、この2

官能性のハロゲン化芳香族化合物と共に、3官能性のハロゲン化芳香族化合物などを用いて、重合体鎖中に部分的な分岐構造や架橋構造を形成させたポリフェニレンスルフィドやポリフェニレンスルフィド共重合体も好適に用いることができる。さらに、実質的に線状構造を有するポリフェニレンスルフィドに、熱架橋あるいは酸化架橋などの処理をして、その熔融粘度を調整したものを用いることもできる。そして、これら(a)成分として用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、その熔融粘度〔測定温度310℃、剪断速度1200/秒〕が50～10,000ポイズ、好ましくは100～5,000ポイズであるものが好適に用いられる。

つぎに、(b)成分の充填剤には、繊維状充填剤が好適に用いられる。この繊維状充填剤としては、例えば、アラミド繊維などの有機繊維や、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカアルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、ステンレス繊維、アルミニウム金属繊維、チタン金属繊維、銅金属繊維、真鍮繊維などの無機繊維が挙げられる。これら繊維状充填剤の中では、ガラス繊維、炭素繊維およびチタン酸カリ繊維が特に好ましい繊維状充填剤である。

また、これら繊維状充填剤に、粒状充填剤、板状充填剤を併用することができる。この粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、ケイソウ土、ウォラストナイト、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭化珪素、窒化珪素などが挙げられる。そして、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔などが挙げられる。このように、繊維状充填剤に、粒状充填

剤や板状充填剤を併用すると、これを充填して得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形によって得られる成形品の機械的強度の向上と同時に、寸法安定性や電氣的性質を向上させることができる。

そして、これら（b）成分として用いる繊維状充填剤や、繊維状充填剤と併用する粒状充填剤や板状充填剤は、（a）成分のポリアリーレンスルフィド樹脂に配合するに先立ち、表面処理や収束処理を施すのが好ましい。このような表面処理剤や収束処理剤としては、公知のエポキシ系化合物やイソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物を使用すればよい。

つぎに、上記（c）成分の酸化ポリエチレンワックスについては、その酸価が 10 mg KOH/g 以上で、かつ滴点が 120°C 以下であるものを用いる。この酸化ポリエチレンワックスは、エチレンの重合により製造されたものであってもよいし、高分子量ポリエチレンを熱分解して製造したものであってもよく、その分子量が $1,000 \sim 6,000$ 程度であるもの、また、その密度が $0.94 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 程度であるものが好ましい。

そして、この（c）成分に用いる酸化ポリエチレンワックスの化学的性質が、ASTM D1386 に準拠して測定した酸価の値が 10 mg KOH/g 以上であるものを用いる。それは、この酸価の値が 10 mg KOH/g 未満であるもの、すなわち、酸化されてカルボキシル基を有しているが、その酸化の度合いの低いものや、酸化処理されていないポリエチレンワックスを用いたのでは、十分な離型性が得られないことがあるからである。そして、この（c）成分の酸化ポリエチレンワックスの酸価の値は、 15 mg KOH/g 以上であるものがより好ましい。なお、この（c）成分の酸化ポリエチレンワックスの酸価の値は高いものほど好ましいが、 60 mg KOH/g 程度が上限

である。

また、この (c) 成分の酸化ポリエチレンワックスの ASTM D 127 に準拠して測定した滴点が 120°C 以下であるものを用いる。これは、この滴点が 120°C を超えるものでは、十分な離型性が得られないことがあるからである。そして、この (c) 成分の酸化ポリエチレンワックスの滴点は、 110°C 以下であるものがさらに好ましい。なお、この酸化ポリエチレンワックスの滴点は低いものが好ましいのであるが、その下限は 100°C 程度である。

したがって、この (c) 成分の酸化ポリエチレンワックスとしては、その酸価の値が 15 mg KOH/g 以上であり、かつ、その滴点が 110°C 以下であるものが特に好適に用いられる。

つぎに、上記 (d) 成分のシリコンオイルについては、その 25°C における粘度が $30 \sim 6,000\text{ mm}^2/\text{s}$ であるものを用いる。それは、この (d) 成分として用いるシリコンオイルの 25°C における粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形品の金型からの離型性が低下するようになる。また、この (d) 成分として用いるシリコンオイルの 25°C における粘度が $6,000\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合にも、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形品の金型からの離型性の低下を招くようになるからである。そして、(d) 成分のシリコンオイルとしては、その 25°C における粘度が $50 \sim 5,000\text{ mm}^2/\text{s}$ であるものがより好ましい。

そして、このシリコンオイルは、その化学構造において重合体主鎖がジメチルポリシロキサンを有しているものが好ましい。さらに、このように重合体主鎖がジメチルポリシロキサン構造を有し、かつその側鎖のメチル基または末端のメチル基の一部を、水素原子、ヒ

ドロキシル基、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基で置換した反応性シリコンオイルが好適に用いられる。

つぎに、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物における各成分の組成割合は、(a)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂30～75質量%と、(b)成分の充填剤25～70質量%との合計100質量部に対して、(c)成分の酸化ポリエチレンワックスを0.08～1.0質量部または(d)成分のシリコンオイルを0.1～1.0質量部とする。

ここで、(a)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂の組成割合を30～75質量%とするのは、(a)成分の組成割合が30質量%未満であると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の機械的強度の低下を招くほか、流動性が低下して成形加工性の低下も招くようになるからである。また、この(a)成分の組成割合が75質量%を超えると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の機械的強度、特に剛性が不足するようになるからである。そして、この(a)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂の組成割合は、35～70質量%であるものがさらに好ましい。

また、(b)成分の充填剤の組成割合を25～70質量%とするのは、この(b)成分の組成割合が25質量%未満であると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の機械的強度、特に剛性が不足するようになるからである。また、この(b)成分の組成割合が70質量%を超えると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の機械的強度の低下を招くほか、流動性が低下して成形加工性の低下も招くようになるからである。そして、この(b)成分の充填剤の組成割合は、30～65質量%であるものがさらに好ましい。

さらに、(c)成分の酸化ポリエチレンワックスの組成割合を、(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して0.08~1.0質量部とするのは、この(c)成分の組成割合が0.08質量部未満であると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形加工時の成形品の金型からの離型性の低下を招くようになる。また、この(c)成分の組成割合が1.0質量部を超えると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の特性、すなわち、繊維状充填剤で強化されたポリアリーレンスルフィド樹脂の本来的に有する機械的強度や化学的性質の低下を招くようになるからである。そして、この(c)成分の酸化ポリエチレンワックスの組成割合は、(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して0.1~0.8質量部とするのがより好ましい。

さらに、(d)成分のシリコンオイルの組成割合を、(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して0.1~1.0質量部とするのは、この(d)成分の組成割合が0.1質量部未満であると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形加工時の成形品の金型からの離型性の低下を招くようになる。また、この(d)成分の組成割合が1.0質量部を超えると、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の特性、すなわち、繊維状充填剤で強化されたポリアリーレンスルフィド樹脂の本来的に有する機械的強度や化学的性質の低下を招くようになるからである。そして、(d)成分のシリコンオイルの組成割合としては、(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して0.3~0.8質量部とするのがより好ましい。

そこで、本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物における各成分の組成割合については、(a)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂35~70質量%と、(b)成分の充填剤30~65質量%との

合計 100 質量部に対して、(c) 成分の酸化ポリエチレンワックスを 0.1 ~ 0.8 質量部または (d) 成分のシリコンオイルを 0.3 ~ 0.8 質量部であるものが、このポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の成形加工時の成形品の金型からの離型性と、ポリアリーレンスルフィド樹脂の本来的に有する機械的強度や化学的性質とのバランスにより優れることから特に好ましい。

そして、このポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を製造するにあたっては、公知の方法により行うことができる。例えば、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの混合機により、各原料成分および必要に応じて添加する各種添加剤を均一に混合した後、一軸押出機あるいは二軸押出機に供給して熔融混練し押出してペレット化する方法によることができる。この場合の熔融混練条件については、特に制約はなく、例えば、ポリアリーレンスルフィド樹脂の熔融温度よりも 5 ~ 100 °C 高い温度、より好ましくは 10 ~ 60 °C 高い温度とすればよい。また、添加剤としては、難燃剤や酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、核剤、発泡剤、着色剤などが用いられる。

つぎに、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

(1) ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の製造

原料の (a) 成分として、300 °C における熔融粘度が 1,000 ポイズのポリフェニレンスルフィド樹脂〔トープレン社製：T-3〕を用い、また (b) 成分の充填剤としては、繊維径 10 μ m、長さ 3 mm のガラス繊維〔旭ファイバーグラス社製：CS03 J A F T 591〕を用いた。そして、この (a) 成分の使用割合は、これら (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 60 質量%とし、かつ (b) 成分

の使用割合を（a）成分と（b）成分との合計に対して40質量%とした。

また、（c）成分の酸化ポリエチレンワックスとしては、酸価が15～19 mg KOH/gであり、かつ滴点が100～108℃である酸化ポリエチレンワックス〔クラリアントジャパン社製：Hostalub H12〕を用いた。そして、この（c）成分の使用割合は、上記（a）、（b）両成分の合計100質量部に対して、0.2質量部とした。

これら3成分をヘンシェルミキサーにより均一に混合した後、二軸混練押出機に供給した。二軸混練押出機においてはシリンダー温度を320℃に設定して熔融混練し、ストランドに押出した後、冷却して切断することにより、ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを得た。

（2）ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の評価

① 流動性の評価

上記（1）において得られたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の射出成形時の流動性を、スパイラルフローの長さにより評価した。

射出成形機としては、30トン射出成形機〔東芝機械社製〕を用い、シリンダー温度320℃、金型温度135℃、射出圧力100 MPaの条件下に、厚み1 mmの試験片を作成し、その場合のスパイラルフローの長さを測定した。結果を第1表に示す。

② 剛性の評価

上記（1）において得られたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物につき、その剛性の評価を、ASTM D790に準拠した曲げ強度および曲げ弾性率を測定することにより行った。結果を第1表に示す。

③ 耐衝撃性の評価

上記（１）において得られたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物につき、その耐衝撃性の評価を、ASTM D256に準拠した耐衝撃強度の測定により行った。結果を第１表に示す。

④ 離型性の評価

上記（１）において得られたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物につき、その成形品の金型からの離型性の評価をした。

射出成形機としては、５０トン射出成形機〔日本製鋼所社製〕を用い、シリンダー温度３２０℃、金型温度１３５℃、冷却時間５秒の条件下に、成形品として、縦６０ｍｍ、横８０ｍｍ、厚さ３ｍｍの底板上の中央部に、高さ３０ｍｍ、外径２０ｍｍ、厚さ２ｍｍの円筒を設けた形状を有する成形品を射出成形した。そして、この射出成形後、金型から成形品を取り出し、その射出成形品における円筒の根元部へのクラックの発生状況を目視によって判定した。この判定の基準は、下記のとおりとした。結果を第１表に示す。

イ．クラックの発生なし・・・・・・・・・・離型性良好（○）

ロ．微細なクラックが多少あり・・・・・・・・・・離型性やや劣る（△）

ハ．多数のクラックが発生・・・・・・・・・・離型性劣る（×）

〔実施例２〕

（ｃ）成分の酸化ポリエチレンワックスの配合割合を０．１質量部とした他は、実施例１と同様にした。結果を第１表に示す。

〔実施例３〕

（ｃ）成分の酸化ポリエチレンワックスとして、酸価が２２～２８ｍｇＫＯＨ／ｇであり、かつ滴点が１０２～１０７℃である酸化ポリエチレンワックス〔クラリアントジャパン社製：Hoe-WaxPED522〕を０．５質量部用いた他は、実施例１と同様にした。結果を第１表に示す。

〔比較例 1〕

(c) 成分の酸化ポリエチレンワックスの配合割合を 0.05 質量部とした他は、実施例 1 と同様にした。結果を第 1 表に示す。

〔比較例 2〕

(c) 成分の酸化ポリエチレンワックスとして、実施例 3 で用いた酸化ポリエチレンワックスを、1.2 質量部用いた他は、実施例 1 と同様にした。結果を第 1 表に示す。

〔比較例 3〕

(c) 成分として用いる酸化ポリエチレンワックスに代えて、酸価が 0 mg KOH/g、かつ滴点が 110~115℃のポリエチレンワックス〔クラリアントジャパン社製：Hoe-Wax PE 820〕を 0.2 質量部用いた他は、実施例 1 と同様にした。結果を第 1 表に示す。

〔比較例 4〕

(c) 成分の酸化ポリエチレンワックスとして、酸価が 15~19 mg KOH/g であり、かつ滴点が 120~125℃の酸化ポリエチレンワックス〔クラリアントジャパン社製：Hoe-Wax PED 191〕を 0.2 質量部用いた他は、実施例 1 と同様にした。結果を第 1 表に示す。

〔実施例 4〕

(a) 成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の使用割合を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 70 質量%とし、(b) 成分の充填剤の使用割合を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 30 質量%とし、これら (a) (b) 両成分 100 質量部あたりの (c) 成分の酸化ポリエチレンワックスの配合割合を 0.3 質量部とした他は、実施例 1 と同様にした。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 5〕

(a) 成分として、300℃における溶融粘度が300ポイズのポリフェニレンスルフィド樹脂〔トープレン社製：T-1〕を(a)成分と(b)成分との合計に対して50質量%用い、(b)成分として、実施例1で用いたガラス繊維を(a)成分と(b)成分との合計に対して30質量%、および粒状充填剤として炭酸カルシウム〔白石工業社製：P-30〕を(a)成分と(b)成分との合計に対して20質量%用い、(c)成分の酸化ポリエチレンワックスの配合割合を0.1質量部とした他は、実施例1と同様にした。結果を第2表に示す。

〔実施例 6〕

(a) 成分として、実施例5と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を(a)成分と(b)成分との合計に対して40質量%用い、(b)成分として、実施例1で用いたガラス繊維を(a)成分と(b)成分との合計に対して60質量%用いた他は、実施例1と同様にした。結果を第2表に示す。

〔実施例 7〕

(a) 成分として、実施例5と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を(a)成分と(b)成分との合計に対して35質量%用い、(b)成分として、実施例1で用いたガラス繊維を(a)成分と(b)成分との合計に対して35質量%、および実施例5と同一の炭酸カルシウムを(a)成分と(b)成分との合計に対して30質量%用いた他は、実施例1と同様にした。結果を第2表に示す。

〔比較例 5〕

(a) 成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の使用割合を(a)成分と(b)成分との合計に対して80質量%とし、(b)成分の充填剤の使用割合を(a)成分と(b)成分との合計に対して20質量%

とした他は、実施例 4 と同様にした。結果を第 2 表に示す。

〔比較例 6〕

(a) 成分として、実施例 5 と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 25 質量%用い、(b) 成分として、実施例 1 で用いたガラス繊維を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 40 質量%、および実施例 5 と同一の炭酸カルシウムを (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 35 質量%用いた他は、実施例 7 と同様にした。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 8〕

実施例 1 の (a)、(b) 両成分の合計 100 質量部に対して、(d) 成分のシリコンオイル 0.5 質量部とした他は実施例 1 と同様にした。この (d) 成分のとして 25℃における粘度が $100 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のシラノール変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L9000 (100)〕を用いた。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 9〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が $130 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のアルコキシ変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：FZ3779〕を用い、かつその配合割合を (a)、(b) 両成分の合計 100 質量部に対して、0.3 質量部とした他は、実施例 8 と同様にした。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 10〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が $1000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の未変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L45 (1000)〕を用い、かつその配合割合を (a)、(b) 両成分の合計 100 質量部に対して、0.7 質量部とした他は、実施例 8 と同様にした。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 1 1〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が5000 mm² / s の未変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L 4 5 (5 0 0 0)〕を用い、かつその配合割合を(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して、0.8質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第3表に示す。

〔実施例 1 2〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が50 mm² / s の未変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L 4 5 (5 0)〕を用い、かつその配合割合を(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して、0.9質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第3表に示す。

〔比較例 7〕

(d) 成分のシリコンオイルの配合割合を0.05質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第3表に示す。

〔比較例 8〕

(d) 成分のシリコンオイルの配合割合を1.2質量部とした他は、実施例9と同様にした。結果を第3表に示す。

〔比較例 9〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が20 mm² / s の未変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L 4 5 (2 0)〕を用い、かつその配合割合を(a)、(b)両成分の合計100質量部に対して、0.5質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第3表に示す。

〔比較例 1 0〕

(d) 成分のシリコンオイルとして、25℃における粘度が8, 0

00 mm² / s のシラノール変性ジメチルシリコンオイル〔日本ユニカー社製：L900（8000）〕を用い、かつその配合割合を（a）、（b）両成分の合計100質量部に対して、0.5質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第3表に示す。

〔実施例13〕

（a）成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の配合割合を（a）成分と（b）成分との合計に対して70質量%とし、（b）成分の充填剤の配合割合を（a）成分と（b）成分との合計に対して30質量%とした。また、（d）成分として実施例9で用いたシリコンオイルを用い、その配合割合をこれら（a）（b）両成分100質量部あたり0.8質量部とした他は、実施例8と同様にした。結果を第4表に示す。

〔実施例14〕

（a）成分として、300℃における熔融粘度が300ポイズのポリフェニレンスルフィド樹脂〔トープレン社製：T-1〕を（a）成分と（b）成分との合計に対して50質量%用い、（b）成分として、実施例8で用いたガラス繊維を（a）成分と（b）成分との合計に対して30質量%、および粒状充填剤として、炭酸カルシウム〔白石工業社製：P-30〕を、（a）成分と（b）成分との合計に対して20質量%用いた他は、実施例8と同様にした。結果を第4表に示す。

〔実施例15〕

（a）成分として、実施例14と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を（a）成分と（b）成分との合計に対して40質量%用い、（b）成分として、実施例1で用いたガラス繊維を（a）成分と（b）成分との合計に対して60質量%用いた他は、実施例8と同様にした。結果を第4表に示す。

〔実施例 1 6〕

(a) 成分として、実施例 1 4 と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 3 5 質量%用い、(b) 成分として、実施例 1 で用いたガラス繊維を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 3 5 質量%、および実施例 1 4 と同一の炭酸カルシウムを (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 3 0 質量%用いた他は、実施例 8 と同様にした。結果を第 4 表に示す。

〔比較例 1 1〕

(a) 成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の配合割合を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 8 0 質量%とし、(b) 成分の充填剤の配合割合を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 2 0 質量%とし、かつ (d) 成分として実施例 8 と同一のシリコンオイルを用いた他は、実施例 1 3 と同様にした。結果を第 4 表に示す。

〔比較例 1 2〕

(a) 成分として、実施例 1 4 と同一のポリフェニレンスルフィド樹脂を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 2 5 質量%用い、(b) 成分として、実施例 1 で用いたガラス繊維を (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 4 0 質量%、および実施例 1 4 と同一の炭酸カルシウムを (a) 成分と (b) 成分との合計に対して 3 5 質量%用いた他は、実施例 1 4 と同様にした。結果を第 4 表に示す。

第 1 表

| 実施例 (比較例) | | 1 | 2 | 3 | (1) | (2) | (3) | (4) |
|--------------------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ポリアリール レンスルフィ ド樹脂 | T-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | T-1 | — | — | — | — | — | — | — |
| 充填剤 | ガラス 繊維 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | 炭酸カル シウム | — | — | — | — | — | — | — |
| 酸化ポリエ チレンワッ クス | 種 類 (*1) | ① | ① | ② | ① | ② | ③ | ④ |
| | 配 合 量 ／ 質 量 部 | 0.2 | 0.1 | 0.5 | 0.05 | 1.2 | 0.2 | 0.2 |
| スパイラルフロー 長さ (mm) | | 136 | 135 | 148 | 131 | 169 | 147 | 137 |
| 曲げ強度 (MPa) | | 254 | 256 | 232 | 255 | 203 | 222 | 242 |
| 曲げ弾性率 (GPa) | | 14.2 | 14.2 | 14.4 | 14.6 | 14.0 | 13.9 | 14.3 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²)(*2) | | 7.3 | 7.4 | 6.8 | 7.3 | 6.3 | 6.5 | 7.0 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²)(*3) | | 42 | 41 | 36 | 43 | 23 | 28 | 40 |
| 離型性 (クラック 発生状況) | | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | × |

(*1)酸化ポリエチレンワックス

①HostalubH12 [酸価 ; 15~19、滴点 ; 100~108℃]

②Hoe-WaxPED522 [酸価 ; 22~28、滴点 ; 102~107℃]

③Hoe-WaxPE820 [酸価 ; 0、滴点 ; 110~115℃]

④Hoe-WaxPED191 [酸価 ; 15~19、滴点 ; 120~125℃]

(*2)ノッチあり, (*3)ノッチなし

第 2 表

| 実施例 (比較例) | | 4 | 5 | 6 | 7 | (5) | (6) |
|--|-------------|------|------|------|------|-----|------|
| ポリ ア リ ー レ ン ス ル フ ィ ド 樹 脂 | T-3 | 70 | — | — | — | 80 | — |
| | T-1 | — | 50 | 40 | 35 | — | 25 |
| 充 填 剤 | ガラス繊維 | 30 | 30 | 60 | 35 | 20 | 40 |
| | 炭酸カルシウム | — | 20 | — | 30 | — | 35 |
| 酸 化 ポ リ エ チ レ ン ワ ッ ク ス | 種類(*1) | ① | ① | ① | ① | ① | ① |
| | 配合量／ 質量部 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| スパイラルフロー 長さ(mm) | | 171 | 168 | 128 | 98 | 208 | 72 |
| 曲げ強度 (MPa) | | 186 | 215 | 215 | 231 | 129 | 180 |
| 曲げ弾性率 (GPa) | | 12.0 | 14.4 | 20.1 | 19.4 | 8.7 | 23.2 |
| アイソット強度 (KJ/mm ²)(*2) | | 6.6 | 5.2 | 6.1 | 6.1 | 5.0 | 4.3 |
| アイソット強度 (KJ/mm ²)(*3) | | 32 | 28 | 23 | 25 | 20 | 20 |
| 離型性 (クラック 発生状況) | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

(*1)酸化ポリエチレンワックス

①HostalubH12 [酸価 ; 15~19、滴点 ; 100~108℃]

②Hoe-WaxPED522 [酸価 ; 22~28、滴点 ; 102~107℃]

③Hoe-WaxPE820 [酸価 ; 0、滴点 ; 110~115℃]

④Hoe-WaxPED191 [酸価 ; 15~19、滴点 ; 120~125℃]

(*2)ノッチあり, (*3)ノッチなし

第3表

| 実施例 (比較例) | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | (7) | (8) | (9) | (10) |
|-----------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ポリアリーレンスルフィド樹脂 | T-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | T-1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 充填剤 | ガラス繊維 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | 炭酸カルシウム | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| シリコンオイル | 種類(*1) | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ① | ② | ⑥ | ⑦ |
| | 配合量 / 質量部 | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.05 | 1.2 | 0.5 | 0.5 |
| スパイラルフロー長さ(mm) | | 135 | 135 | 137 | 143 | 139 | 132 | 168 | 140 | 144 |
| 曲げ強度(Mpa) | | 256 | 258 | 248 | 240 | 258 | 257 | 223 | 243 | 240 |
| 曲げ弾性率(Gpa) | | 14.2 | 14.0 | 14.3 | 14.2 | 14.2 | 14.2 | 13.9 | 14.3 | 14.0 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²)(*2) | | 7.8 | 7.6 | 7.0 | 6.9 | 7.5 | 7.8 | 6.3 | 7.6 | 6.5 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²)(*3) | | 44 | 42 | 39 | 36 | 42 | 43 | 28 | 45 | 38 |
| 離型性 (クラック発生状況) | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | × |

(*1) シリコンオイル

① シラノール変性ジメチルシリコンオイルL9000(100) [粘度 ; 100mm²/s]② アルコキシ変性ジメチルシリコンオイルFZ3779 [粘度 ; 130mm²/s]③ 未変性ジメチルシリコンオイルL45(1000) [粘度 ; 1000mm²/s]④ 未変性ジメチルシリコンオイルL45(5000) [粘度 ; 5000mm²/s]⑤ 未変性ジメチルシリコンオイルL45(50) [粘度 ; 50mm²/s]⑥ 未変性ジメチルシリコンオイルL45(20) [粘度 ; 20mm²/s]⑦ シラノール変性ジメチルシリコンオイルL9000(8000) [粘度 ; 8000mm²/s]

(*2) ノッチあり, (*3) ノッチなし

第 4 表

| 実施例 (比較例) | | 13 | 14 | 15 | 16 | (11) | (12) |
|------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| ポリアリーレンスルフィド樹脂 | T-3 | 70 | — | — | — | 80 | — |
| | T-1 | — | 50 | 40 | 35 | — | 25 |
| 充填剤 | ガラス繊維 | 30 | 30 | 60 | 35 | 20 | 40 |
| | 炭酸カルシウム | — | 20 | — | 30 | — | 35 |
| シリコンオイル | 種類(*1) | ② | ① | ① | ① | ① | ① |
| | 配合量 / 質量部 | 0.8 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.8 | 0.5 |
| スパイラルフロー長さ(mm) | | 168 | 165 | 127 | 101 | 210 | 70 |
| 曲げ強度 (MPa) | | 188 | 220 | 213 | 235 | 138 | 185 |
| 曲げ弾性率 (GPa) | | 12.0 | 14.6 | 20.3 | 19.2 | 8.4 | 23.8 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²) (*2) | | 6.7 | 5.4 | 6.5 | 6.8 | 5.3 | 4.5 |
| アイゾット強度 (KJ/mm ²) (*3) | | 30 | 30 | 24 | 23 | 22 | 25 |
| 離型性 (クラック発生状況) | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

(*1) シリコンオイル

① シラノール変性ジメチルシリコンオイルL9000(100) [粘度 ; 100mm²/s]② アルコキシ変性ジメチルシリコンオイルFZ3779 [粘度 ; 130mm²/s]

(*2) ノッチあり

(*3) ノッチなし

産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリアリーレンスルフィド樹脂が本来的に有している機械的特性や化学的特性の低下を招くことなく、その成形品の金型からの離型性を向上させることのできるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 30～75 質量%と、(b) 充填剤 25～70 質量%との合計 100 質量部に対して、(c) 酸価が 10 mg KOH / g 以上であり、かつ滴点が 120℃以下である酸化ポリエチレンワックス 0.08～1.0 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

2. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 35～70 質量%と、(b) 充填剤 30～65 質量%との合計 100 質量部に対して、(c) 酸価が 15 mg KOH / g 以上であり、かつ滴点が 110℃以下である酸化ポリエチレンワックス 0.1～0.8 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

3. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 30～75 質量%と、(b) 充填剤 25～70 質量%との合計 100 質量部に対して、(d) 25℃における粘度が 30～6,000 mm² / s のシリコンオイル 0.1～1.0 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

4. (a) ポリアリーレンスルフィド樹脂 35～70 質量%と、(b) 充填剤 30～65 質量%との合計 100 質量部に対して、(d) 25℃における粘度が 50～5,000 mm² / s のシリコンオイル 0.3～0.8 質量部を配合してなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

5. シリコンオイルが、ジメチルポリシロキサンからなる主鎖構造を有するシリコンオイルである請求項 3 または 4 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

6. シリコンオイルが、シラノール変性ジメチルポリシロキサンおよびアルコキシ変性ジメチルポリシロキサンから選ばれた少なくとも

1 種である請求項 3 または 4 に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L81/02, C08K3/00 // (C08L81/02, 83:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L81/00-81/02, C08L83/04, C08K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 62-197451 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 01 September, 1987 (01.09.87), Claims; page 3, upper left column to lower left column; working example (Family: none) | 3-6 |
| X | US 3929708 A (Phillips Petroleum Company), 30 December, 1975 (30.12.75), Claims; column 2, lines 9 to 54; working example (Family: none) | 3-5 |
| PX | JP 2000-186208 A (Idemitsu Petrochem. Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims; Par. Nos. [0016], [0017]; working example (Family: none) | 3, 4 |
| EA | JP 2001-214060 A (Tonen Chemical Corporation), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0021]; working example (Family: none) | 3-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2001 (14.08.01)Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 3-197562 A (Toray Industries, Inc.), 28 August, 1991 (28.08.91), Claims; page 4, upper left column to lower left column (Family: none) | 1,2 |
| A | JP 6-16935 A (Mitsubishi Kasei Corporation), 25 January, 1994 (25.01.94), Claims; Par. No. [0015] (Family: none) | 1,2 |
| A | JP 9-291213 A (Toray Industries, Inc.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. Nos. [0025] to [0027], [0039]; working example (Family: none) | 3-6 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L81/02, C08K3/00
// (C08L81/02, 83:04)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L81/00-81/02, C08L83/04, C08K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 62-197451 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1. 9月. 1987 (01. 09. 87), 特許請求の範囲, 第3 頁左上欄から左下欄, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |
| X | US 3929708 A (Phillips Petroleum Company) 30. 12月. 1975 (30. 12. 7 5), 特許請求の範囲, 第2欄第9-54行, 実施例 (ファミリー なし) | 3-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| PX | JP 2000-186208 A (出光石油化学株式会社) 4. 7月. 2000 (04. 07. 00), 特許請求の範囲, 【001 6】, 【0017】, 実施例 (ファミリーなし) | 3, 4 |
| EA | JP 2001-214060 A (東燃化学株式会社) 7. 8 月. 2001 (07. 08. 01), 特許請求の範囲, 【001 6】, 【0018】, 【0021】, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |
| A | JP 3-197562 A (東レ株式会社) 28. 8月. 199 1 (28. 08. 91), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄から左下 欄 (ファミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP 6-16935 A (三菱化成株式会社) 25. 1月. 19 94 (25. 01. 94), 特許請求の範囲, 【0015】 (ファ ミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP 9-291213 A (東レ株式会社) 11. 11月. 19 97 (11. 11. 97), 特許請求の範囲, 【0025】 ~ 【0 027】, 【0039】, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

| | | |
|-------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 CN01050 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP01/04896 | 国際出願日 (日.月.年) 11.06.01 | 優先日 (日.月.年) 29.06.00 |
| 出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

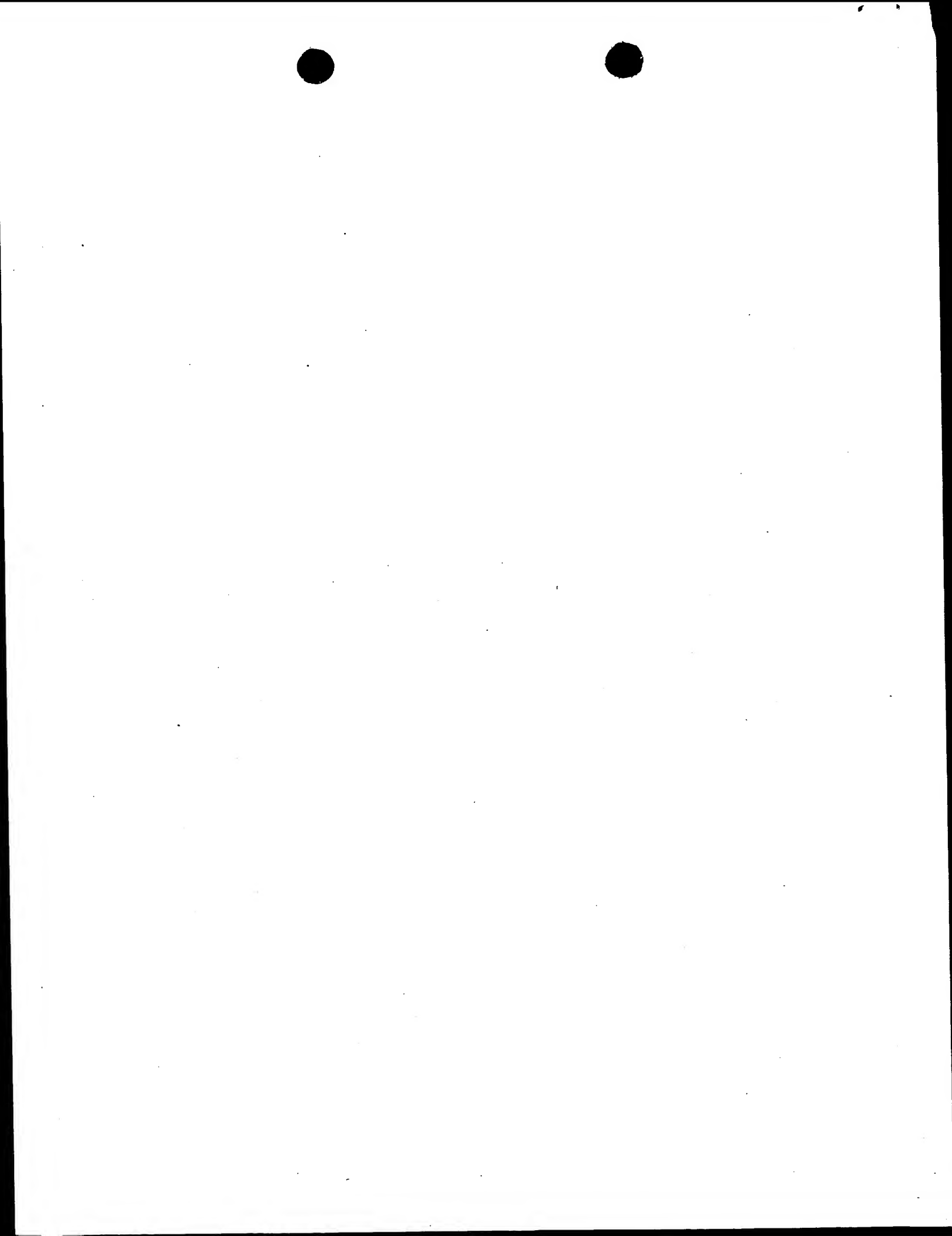
6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L81/02, C08K3/00
 //(C08L81/02, 83:04)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L81/00-81/02, C08L83/04, C08K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 62-197451 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1. 9月. 1987 (01. 09. 87), 特許請求の範囲, 第3 頁左上欄から左下欄, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |
| X | US 3929708 A (Phillips Petroleum Company) 30. 12月. 1975 (30. 12. 7 5), 特許請求の範囲, 第2欄第9-54行, 実施例 (ファミリー なし) | 3-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3456





C (続き) 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| PX | JP 2000-186208 A (出光石油化学株式会社) 4. 7月. 2000 (04. 07. 00), 特許請求の範囲, 【0016】, 【0017】, 実施例 (ファミリーなし) | 3, 4 |
| EA | JP 2001-214060 A (東燃化学株式会社) 7. 8月. 2001 (07. 08. 01), 特許請求の範囲, 【0016】, 【0018】, 【0021】, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |
| A | JP 3-197562 A (東レ株式会社) 28. 8月. 1991 (28. 08. 91), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄から左下欄 (ファミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP 6-16935 A (三菱化成株式会社) 25. 1月. 1994 (25. 01. 94), 特許請求の範囲, 【0015】 (ファミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP 9-291213 A (東レ株式会社) 11. 11月. 1997 (11. 11. 97), 特許請求の範囲, 【0025】~【0027】, 【0039】, 実施例 (ファミリーなし) | 3-6 |



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KATAOKA, Makoto
c/o Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

03 January 2002 (03.01.02)

Applicant's or agent's file reference

CN01050

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP01/04896

International filing date (day/month/year)

11 June 2001 (11.06.01)

Priority date (day/month/year)

29 June 2000 (29.06.00)

Applicant

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
- US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
- EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 03 January 2002 (03.01.02) under No. WO 02/00794

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

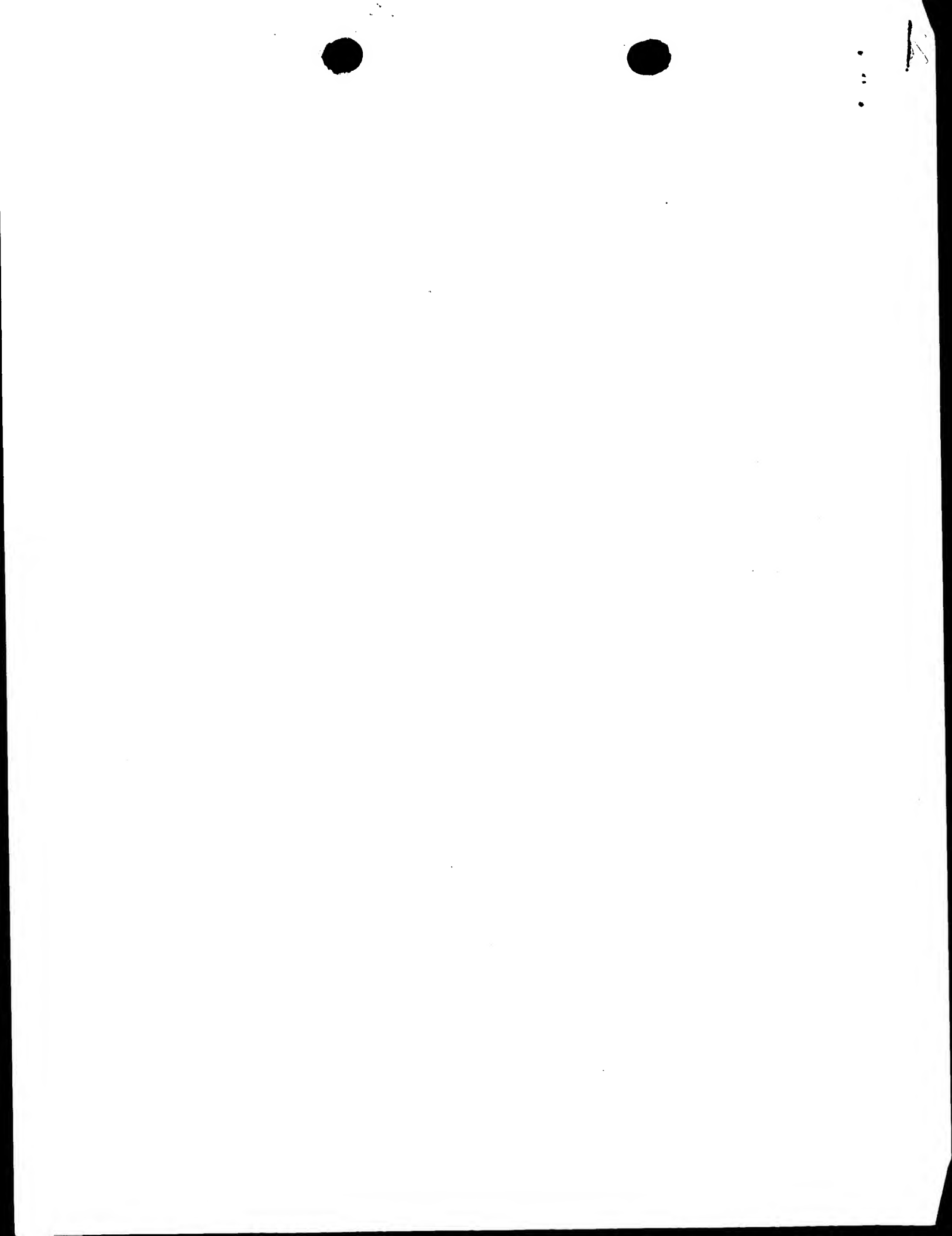
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.91.11



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KATAOKA, Makoto
c/o Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 13 July 2001 (13.07.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference CN01050 | |
| International application No. PCT/JP01/04896 | International filing date (day/month/year) 11 June 2001 (11.06.01) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00) |
| Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 29 June 2000 (29.06.00) | 2000-195763 | JP | 22 June 2001 (22.06.01) |
| 29 June 2000 (29.06.00) | 2000-195764 | JP | 22 June 2001 (22.06.01) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Yukari NAKAMURA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

